

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09136931 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 05 . 97**

(51) Int. Cl.

C08F299/02
C08F 2/44
C08F 6/00
C08L 33/06
C08L101/00
// C08L 63/10
C08L 67/00
C08L 75/16

(21) Application number: **08162086**

(22) Date of filing: **21 . 06 . 96**

(30) Priority: **14 . 09 . 95 JP 07237285**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor:
AWAJI TOSHIO
OTSUKI NOBUAKI
ARAKAWA MOTOHIRO
YOSHIDA MASATOSHI

(54) **POLYMER FINE PARTICLE DISPERSION TYPE
RADICAL-POLYMERIZABLE RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a polymer fine particle dispersion type radical- polymerizable resin compsn. which can simply reduce various drawbacks, involved in a three-dimensional cured product prepd. by radical polymn. of a radical-polymerizable resin by means of heat, light or the like, i.e., volume reduction, unsatisfactory toughness, low impact resistance, unsatisfactory dimensional accuracy, low

heat resistance, or low water resistance.

SOLUTION: This polymer fine particle dispersion type radical-polymerizable resin compsn. comprises a fine particle of a polymer (B) dispersed in an insoluble state, in a radical-polymerizable resin (A) of which the mol.wt. can be increased by radical polymn. The compsn. is prepd. by adding an emulsion of a fine particle of a polymer (B) to a radical-polymerizable resin (A) and/or a raw material thereof in any stage of the production process for the radical- polymerizable resin (A) and then conducting dehydration.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-136931

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	MRP		C 0 8 F 299/02	MRP
2/44	MCS		2/44	MCS
6/00	MFU		6/00	MFU
C 0 8 L 33/06	L J E		C 0 8 L 33/06	L J E
101/00	L S Y		101/00	L S Y

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-162086

(22) 出願日 平成8年(1996)6月21日

(31) 優先権主張番号 特願平7-237285

(32) 優先日 平7(1995)9月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 淡路 敏夫

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 大槻 信章

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 荒川 元博

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ラジカル重合性樹脂を熱あるいは光等によってラジカル重合させた後の3次元硬化物が有している様々な問題点、すなわち、体積収縮、靱性不足、低耐衝撃性、寸法不良、低耐熱性、あるいは低耐水性等の欠陥を簡単な方法で改善することを課題とする。

【解決手段】 本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合によって高分子量化し得るラジカル重合性樹脂 (A) 中にポリマー微粒子 (B) が不溶状態で分散してなるラジカル重合性樹脂組成物であって、該組成物が、ラジカル重合性樹脂 (A) の製造工程における任意の段階で、前記ポリマー微粒子 (B) のエマルションをラジカル重合性樹脂 (A) および/またはその原料に添加し、その後の脱水工程を経ることによって得られるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合によって高分子量化し得るラジカル重合性樹脂（A）中にポリマー微粒子（B）が不溶状態で分散してなるラジカル重合性樹脂組成物であって、該組成物が、ラジカル重合性樹脂（A）の製造工程における任意の段階で、前記ポリマー微粒子（B）のエマルションをラジカル重合性樹脂（A）および／またはその原料に添加し、その後の脱水工程を経ることによって得られるものであることを特徴とするポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリマー微粒子（B）のエマルションの添加が、ラジカル重合性樹脂（A）に対して行われるものである請求項1に記載のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリマー微粒子（B）のエマルションの添加が、ラジカル重合性樹脂（A）の原料に対して行われるものである請求項1に記載のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物。

【請求項4】 ポリマー微粒子（B）のTgが20℃以下である請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 ポリマー微粒子（B）が、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 ポリマー微粒子（B）が架橋構造を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 ラジカル重合性樹脂（A）が、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂およびエポキシアクリレート樹脂よりなる群から選択されるいずれか1種以上の樹脂である請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラジカル重合によって高分子量化し得る樹脂を3次元硬化させた硬化物において、従来の硬化物に存在していた問題点、すなわち低耐衝撃性、寸法不良、低耐熱性、あるいは低耐水性等の欠陥を著しく改善することのできる樹脂組成物に関するものである。本発明の樹脂組成物は、汎用されている樹脂成形品（繊維強化複合材も含む）の材料として、あるいはその光硬化性を利用する液状ソルダーレジスト用インキ組成物として有用である。

【0002】

【従来の技術】不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂等は、ラジカル重合性不飽和基を有しているオリゴマーレベルの分子量を持つ樹脂が、ラジカル重合性モノマーと共に混合されて使用されるのが一般的であり、熱硬化性樹脂に含まれるものとしてよく知られている。

【0003】しかしながら、これらの樹脂を成形硬化する場合、モノマーやオリゴマーの自由体積減少に起因する「体積収縮」という問題が不可避である。硬化の際に体積収縮が大きいと、成形品にクラックや反りが生じ、寸法安定性が不良になると共に、耐衝撃性、耐熱性、耐水性等の特性も劣ることとなる。また例えば積層体を製造する場合には、被積層物との密着不良が起り得る。さらに、硬化物の耐熱性や耐水性を向上させるために、硬化特性を重視して架橋密度を上げると、硬化物が脆くなってしまい、樹脂組成の検討だけでは、なかなか良好な硬化物が得られていないのが現状である。

【0004】このため従来から、液状ゴムや熱可塑性樹脂を熱硬化性樹脂に配合し、相溶性のなさによって海島構造を形成させて、低収縮化剤として、あるいは脆さ等の特性を改良するための韧性改質剤として利用する試みが行われてきた。しかし、「海島構造」の制御が難しいこと、「島」が液状物であるために耐熱性が悪いこと、「海」となるマトリックス樹脂が液状ゴムや熱可塑性樹脂による「島」の中まで入り込んでしまうこと、あるいは「島」が空洞となって物性に悪影響を与えること、といった問題が起り、簡単には特性改良効果を得ることができない。

【0005】このような観点から、例えばエポキシ樹脂の中に低Tgのゴム微粒子を分散させてから加硫させることによって、改質効果に優れた球状の固形ゴム粒子をマトリックス樹脂中に作り出す方法が検討された（特公昭63-10165号）。さらに、特開平6-336518号においては、上記特公昭63-10165号の方法を適用し、エポキシ樹脂中にゴム粒子を分散させて加硫させた後に、（メタ）アクリル酸をエポキシ樹脂に付加させることにより、ラジカル重合性であるエポキシアクリレート樹脂を得る方法が開示されている。しかしこれらの方法は、高温条件下で有機過酸化係加硫剤を使用しなければならないため、有機過酸化係の失活と加硫効率との間で制御が難しい。また作業安全性の面でも不安が多い上に、過酸化係の残存による不都合が起る可能性もある。しかも他のラジカル重合性樹脂では、このような過酸化係による加熱工程を成形硬化前に行うことはできない。

【0006】そこで、エマルション重合で架橋微粒子を製造し、分散媒である水を除去して粉末状とした上で、熱硬化性樹脂に混合する方法（例えば特開平7-242715号）が開示された。この方法によれば、作業安全性は向上するというメリットがあるが、工程が煩雑である。また、粉末状で取り扱える架橋微粒子はTgがある程度高くなければならないため（低Tgのポリマー粒子は、粒子同士が融着凝集し、粉末状としては取り扱えない）、低いTgのポリマー粒子を加えて熱硬化性樹脂の韧性を改善する、という目的には、反することとなる。

【0007】結局、ラジカル重合性樹脂の硬化物に存在

している問題点、すなわち低耐衝撃性、寸法不良、低耐熱性、あるいは低耐水性等の欠陥を改善することのできる物質を、簡単にかつ均一にラジカル重合性樹脂中に分散させ得た樹脂組成物は、これまで得られていない。

【0008】ところで、ラジカル重合性樹脂の利用分野の一つに、その光硬化性を利用したソルダーレジスト用インキ組成物がある。近年ICや超LSIの高密度化に伴い、プリント配線基板はますます高密度化・ファインパターン化されており、回路幅および回路間隔の縮小が必要となっているが、高密度化・ファインパターン化の進行に伴い、プリント配線基板上のソルダーレジストの主流は、写真法の原理を応用した現像型レジストへと移行しており、特にコーティング法の限定されない液状現像型レジストが脚光を浴びている。環境対策の点で有機溶剤現像型は好まれないため、希薄な弱アルカリ水溶液で現像できるアルカリ現像型がもっぱら使用されていて、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートに酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入した、カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート等がアルカリ現像型の光硬化性樹脂として知られている（例えば、特開昭61-243869号や特開昭63-258975号）。

【0009】液状現像型レジストによるパターン形成方法は、まずプリント配線基板上にレジストを塗布し加熱乾燥を行って塗膜を形成させた後、この塗膜にパターン形成用フィルムを圧着し、露光して、現像するという一連の工程が採用されている。また上記工程中または後工程に、塗膜の耐薬品性や電気特性を向上させるため、さらに紫外線照射を行ったり、あるいは加熱することによって架橋反応を促進することもある。

【0010】ところが、IC、超LSIの高密度化や、プリント配線基板の小型化・ファインパターン化の要求はとどまるところを知らず、実装技術に対して、あるいはソルダーレジストに対して、様々な点から検討が加えられている。実装技術に関しては、例えば表面実装技術や多ピン化パッケージ技術等が次々と実用化されている。一方ソルダーレジストに関しては、光照射後のレジスト塗膜が高温下に長時間さらされても、変化しない特性が要求されている。しかし、パターン形成後、長時間、高温条件下におかれたレジスト塗膜（光硬化層）は、熱衝撃や架橋反応進行によって体積収縮を起こし、塗膜にクラックが発生したり、基板から剥離してしまうという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記、レジスト塗膜の問題は、加熱による重合進行が体積収縮を引き起こし、この体積収縮が、クラックを生じさせたり、密着性不良の原因となるのであり、前記したラジカル重合性樹脂が硬化した後の硬化物が有する問題点と共通している。

【0012】そこで本発明では、第1の課題として、ラ

ジカル重合性樹脂を熱あるいは光等によってラジカル重合させた後の3次元硬化物が有している様々な問題点、すなわち、体積収縮、靱性不足、低耐衝撃性、寸法不良、低耐熱性、あるいは低耐水性等の欠陥を改善することを掲げた。第2の課題は、第1の課題を解決するにあたり、簡単な方法で、かつ改善効果を著しいものとすることである。さらに、第3の課題としては、高感光度で塗膜のタックフリー性や現像性に優れており、しかもレジストパターン形成後に高温条件下の加熱工程を経る場合であっても、硬化層のクラックの発生や体積収縮によるレジスト層の密着性の低下あるいは剥離等が起り得ない高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提供することを掲げたものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合によって高分子量化し得るラジカル重合性樹脂（A）中にポリマー微粒子（B）が不溶状態で分散してなるラジカル重合性樹脂組成物であって、該組成物が、ラジカル重合性樹脂（A）の製造工程における任意の段階で、前記ポリマー微粒子（B）のエマルジョンをラジカル重合性樹脂（A）またはその原料に添加し、その後の脱水工程を経ることによって得られるものであるところに要旨を有するものである。ラジカル重合性樹脂（A）および／またはその原料中にエマルジョンを添加して共沸脱水するという簡便な方法で、前記課題を解決し得たものである。

【0014】ポリマー微粒子（B）のエマルジョンは、ラジカル重合性樹脂（A）の製造工程において、いずれの段階に添加されてもよい。すなわち、ラジカル重合性樹脂（A）の原料（構成成分）であるラジカル重合性オリゴマーとラジカル重合性モノマー、あるいはラジカル重合性オリゴマーの原料となるラジカル重合性基導入前の官能基含有オリゴマーと該官能基と反応し得る官能基とラジカル重合性基を有する化合物等の種々の原料に対して、ポリマー微粒子（B）のエマルジョンの添加が可能である。またラジカル重合性オリゴマーとラジカル重合性モノマーの混合物であるラジカル重合性樹脂（A）に対して、エマルジョン（B）を添加し、次いで脱水する方法も採用できる。

【0015】ポリマー微粒子（B）のTgが20℃以下であること、ポリマー微粒子（B）が、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子であること、さらにポリマー微粒子（B）が架橋構造を有するものであることは、硬化物の体積収縮を防ぎ、耐衝撃性、耐熱性、耐水性等を優れたものにするための好ましい実施態様である。また、ポリマー微粒子（B）が、乳化剤として、不飽和カルボン酸を必須成分として含む重合性単量体成分をアルキルメルカプタンの存在下で重合させて得られる酸価が200以上の末端アルキル基重合体および／また

はその塩を用いて乳化重合されたものであること、ポリマー微粒子(B)が0.1~100 μ mの平均粒子径を有するものであることも好ましい。

【0016】本発明においては、ラジカル重合性樹脂(A)は、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂およびエポキシアクリレート樹脂よりなる群から選択されるいずれかの樹脂であることが好ましい。本発明の樹脂組成物は、該組成物の硬化物を得るために使用することが本発明の趣旨からみて最も好ましい使用方法である。特に、注型用樹脂や繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として有用であり、耐衝撃性や耐クラック性を要求される封止材料、自動車部品や大型構造材料として、あるいは、耐熱性、耐水性、靱性、電気特性、寸法安定性等の物性バランスが高度に要求される電気用プリント配線基板や絶縁板等にも用いることができる。また、本発明の樹脂組成物は、この様な成形用材料としてだけでなく、接着剤としてあるいは塗料として使用しても優れた密着性、硬度、耐熱性、耐水性等を示すものである。なお、上記「硬化物」とは、成形品や複合材料成形品のみを指すのではなく、後述する光硬化によるレジスト塗膜の他に、接着剤の使用や、一般的な塗料・ライニング材的使用等において、硬化させて用いる時の全ての硬化物を指すものとする。

【0017】なお、本発明の樹脂組成物に、光重合開始剤および希釈剤を加えると、光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物として使用することができる。このインキ組成物を用いれば、レジストパターン形成後に、長時間高温条件下におかれても、レジスト塗膜(光硬化層)が、熱衝撃や架橋反応進行によって体積収縮を起こして塗膜にクラックが発生したり、基板から剥離してしまう、という不都合を起こすことがない。光硬化性の樹脂組成物として使用するときは、ラジカル重合性樹脂(A)として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られる光硬化性樹脂を使用することが好ましい。耐熱性、耐薬品性、電気特性等の諸物性を満足するレジスト塗膜を形成することができる。同様の観点から、光硬化性樹脂が、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応前または後に、鎖延長剤との反応によって高分子量化されたものであることも好ましい実施態様である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、ラジカル重合によって高分子量化し得るラジカル重合性樹脂(A)中にポリマー微粒子(B)が分散してなるラジカル重合性樹脂組成物であって、該ラジカル重合性樹脂(A)の製造工程における任意の段階に、ポリマー微粒子(B)のエマルジョンを添加し、その後脱水工程を経て得られるポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物であるところに最大の特徴を有する。すなわち、ラジカル重合性樹脂

(A)および/またはその原料にエマルジョンを添加して、その後脱水させるという簡便な方法で、ラジカル重合性樹脂中にポリマー粒子を均一に分散させ、ラジカル重合性樹脂が硬化する際の体積収縮を可及的に低減させること、および硬化物の靱性不足、低耐衝撃性、寸法不良、低耐熱性、あるいは低耐水性等の欠陥を解決することに成功したものである。また、特に本発明の組成物を光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物として使用した場合にも、ポリマー微粒子(B)の存在によって、照射→現像等の工程を経てレジストが形成された後、高温条件下にさらされて、光硬化後のレジスト層中でさらに熱硬化が進んでも、ポリマー微粒子の存在によってクラックの発生や体積収縮が抑えられ、レジスト層の密着性の低下を防止する。

【0019】ラジカル重合性樹脂(A)としては、ラジカル重合によって高分子量化し得る樹脂、すなわち、分子中に不飽和二重結合を1個以上有し、有機過酸化物等の熱重合開始剤や光重合開始剤等によって、必要に応じて加えられるラジカル重合性モノマーと共に重合し、3次元網目を構成することにより硬化し得るオリゴマーレベルの分子量を持つ樹脂であれば、いずれも使用可能である。分子量は500~10000程度のものが、取り扱い性と硬化後の性能が両立する点で好ましい。具体例としては、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂等が挙げられる。これらの1種、または相溶性のよい樹脂(オリゴマー)同士であれば2種以上を混合して使用することができる。なおこれらの樹脂は、一般的にはラジカル重合性モノマーが混合された後のものを「~樹脂」というが、本発明では、ラジカル重合性モノマーがあってもなくてもよい。

【0020】不飽和ポリエステル樹脂の中では、酸成分中の不飽和ジカルボン酸またはその無水物の占める割合が40当量%以上で、かつ、分子量が大きく分子鎖の剛性の大きいグリコールが使用されている高反応性不飽和ポリエステルが、高温多湿下においても吸湿性が低いと好ましく使用される。また、後述する光硬化性樹脂としても幅広く使用されているエポキシアクリレート樹脂も耐熱性に優れているため好ましく使用できる。またウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂についても、用途、要求特性に応じ使用すればよい。

【0021】樹脂(A)中に、必要に応じ混合されるラジカル重合性モノマーは、樹脂の種類によって、相溶性や用途、要求特性を考慮して、適宜選択される。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系モノマー類；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アク

リレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリス〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕トリアジン等の（メタ）アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0022】本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、上記ラジカル重合性樹脂（A）および／またはその原料に、ポリマー微粒子（B）のエマルジョンを添加し、脱水することによりポリマー微粒子をラジカル重合性樹脂中に分散させて得られるものであるが、エマルジョンの添加は、ラジカル重合性樹脂（A）の製造工程のどの段階において行ってもよい。脱水工程も、エマルジョン添加後であれば、どの段階において行ってもよい。

【0023】上記したラジカル重合性樹脂（A）のうち、ウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂等は、それぞれ、ラジカル重合性オリゴマーの原料となる、不飽和二重結合（ラジカル重合性基）が導入される前であって何らかの官能基を有するオリゴマー（a）と、該官能基と反応し得る官能基と共に不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させてラジカル重合性オリゴマー（c）とし、この反応と同時に反応前または後にラジカル重合性モノマーを混合することにより製造されるのが一般的である。

【0024】ウレタンアクリレートは、オリゴマー（a）であるポリウレタン（いわゆるウレタンプレポリマー）の末端イソシアネート基に、ヒドロキシアシルキル（メタ）アクリレートの様な水酸基と不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させることにより、ポリエステルアクリレートは、ポリエステルに不飽和一塩基酸を反応させることにより、またエポキシアクリレートはエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させることにより得られるので、それぞれのオリゴマー（a）および／または化合物（b）にポリマー微粒子（B）のエマルジョンを添加してから、不飽和二重結合の導入反応を行うことができる。エマルジョン添加後の脱水工程は、不飽和二重結合の導入前であっても後であってもよいが、脱水工程で不飽和二重結合の重合反応等が起るのを未然に防ぐという意味では、不飽和二重結合導入反応を行う前に脱水を行うことが好ましい。

【0025】本発明では、ラジカル重合性樹脂（A）自体、またはラジカル重合性モノマーを混合する前のラジカル重合性オリゴマーに、ポリマー微粒子のエマルジョン（B）を添加して脱水する方法も、もちろん採用することができる。このとき、ラジカル重合性モノマーを添

加した後のラジカル重合性樹脂（A）にエマルジョンを添加すると、その後の脱水工程がモノマーと水との共沸脱水となることがあるので、脱水後にモノマーを補填することが推奨される。

【0026】また、ラジカル重合性モノマーにエマルジョンを添加して脱水し、ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性モノマーとしてからラジカル重合性オリゴマーに加えてもよい。もちろん、モノマーとエマルジョンの混合物をそのままオリゴマーに加えてから脱水することも可能である。

【0027】本発明の樹脂組成物は、樹脂および／またはその原料にエマルジョンを添加して、脱水するという簡単な方法によって、ポリマー微粒子（B）を樹脂中に分散させるものであり、ラジカル重合性樹脂の重合反応性（二重結合）を確保すると共に、どんな特性を有するポリマー微粒子であっても、つまり、水を飛散させると常温では粒子同士がくっつき合ってしまう様な低T_gのポリマー微粒子であっても、ラジカル重合性樹脂中に均一に分散させることが可能になる、という大きな効果を奏するものである。

【0028】さらに分散工程中は、樹脂（A）および／またはその原料を加温して低粘度にしておき、そこへエマルジョンを加えて攪拌することにより、これらはいわばO/W/O（oil in water in oil）状態、すなわち樹脂（A）および／またはその原料の連続相中にエマルジョンの液滴が均一に分散し、このエマルジョンの液滴中にポリマー微粒子（B）が均一に分散しているものとなる。従って、脱水工程後には、樹脂（A）中にポリマー微粒子（B）が均一に分散した状態の樹脂組成物が得られるのである。

【0029】このとき、樹脂（A）および／またはその原料中に重合性モノマーが含まれていると、あるいは、樹脂（A）および／またはその原料中に希釈剤として溶剤を加えておくと、粘度が低下して分散均一性が一層向上する。さらに100℃よりも低い温度で水と共沸を起こす溶剤を選択すれば、脱水の際に、共沸が起り脱水効率が良くなるというメリットもある。脱水工程時の温度は、溶剤の有無および沸点に応じ適宜選択すればよく、また、常圧下、あるいは30～600mmHg程度の減圧下で行ってもよい。

【0030】本発明の樹脂組成物において、ラジカル重合性樹脂（A）に加えられるポリマー微粒子（B）は、硬化物の要求特性に応じて、種々のものが利用可能であり、特に限定されない。本発明では、ポリマー微粒子（B）をラジカル重合性樹脂（A）中に均一に分散させることによって、硬化時の体積収縮を抑制し、かつ靱性を向上させることができるので、ポリマー微粒子（B）を特定しなくても、クラックの発生や、密着性の低下、耐熱性・耐衝撃性・耐水性の低下を防止することができるという効果が発現するためである。しかしながら、本

発明の課題をより一層確実に達成するためには、以下に説明する様な種々の特性を有するポリマー微粒子(B)を使用することが推奨される。

【0031】まず、ポリマー微粒子(B)のポリマーのT_gは、20℃以下であることが好ましい。ラジカル重合性樹脂が3次元硬化した後の耐衝撃性を良好にするため、すなわち靱性を改善するには、T_gが20℃以下の比較的柔らかいポリマー微粒子を分散させる方が効果的だからである。また、T_gが20℃を超えると、ポリマー微粒子自体が硬くなるので、硬化物中での体積収縮やクラックの発生を抑制する効果が小さくなるため、T_gは20℃以下が好ましい。本発明では、ポリマー微粒子(B)をエマルションごと樹脂(A)および/またはその原料中に添加混合するので、T_gが低いポリマーの微粒子であっても、取扱いに困ることはない。

【0032】ポリマー微粒子(B)を構成するポリマー種類としては特に限定されない。好ましい実施態様として上記したT_g条件を満足することが可能な具体例(モノマーの選択によって満足するものも含む)としては、天然ゴム；ブタジエン系ゴム(ポリブタジエン、NB R、SBR等)、イソプレン系ゴム(IR、ブチルゴム等)、クロロプレン系ゴム等の合成ゴム、あるいはこれらの加硫物；ポリオルガノシロキサン；炭素数1~18の直鎖状・分岐状脂肪族または脂環式アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化物である(メタ)アクリル酸エステルを主体とする(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー〔(メタ)アクリル酸エステルと「他のモノマー」との共重合体も含む〕等が挙げられる。また、カルボキシル基等の酸基で変性したゴムや、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の公知の不飽和カルボン酸や、(メタ)アクリル酸2-スルホン酸エチル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等の酸基含有モノマーを、(メタ)アクリル酸エステルと共重合した酸基含有(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーも利用可能である。

【0033】(メタ)アクリル酸エステル系ポリマーを構成するための「他のモノマー」としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のスチレン系モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジアルキル

(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系モノマー、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、

(メタ)アクリル酸とポリプロピレングリコールもしくはポリエチレングリコールとのモノエステル等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル等のモノマーの他、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリロイルオキシエチルアジリジン等のアジリジニル基含有モノマー、2-イソプロペニル-2-オキサゾリ

ン等のオキサゾリニル基含有モノマー等の前記した高分子乳化剤の有するカルボキシル基との反応性を有するモノマーを利用することができる。これらのモノマーは、いずれも微粒子を構成するポリマーのT_gが20℃以下になる様に調整して利用することが推奨される。

【0034】本発明では、ポリマー微粒子(B)が架橋構造を有していることも好ましい実施態様である。ポリマー微粒子(B)への架橋構造の導入は、硬化物やレジスト層の耐湿性、耐薬品性の向上に効果的である。また、樹脂組成物中に重合性モノマーが含まれている場合、架橋構造が導入されていないポリマー微粒子(B)であると、該微粒子中にモノマーが侵入し、硬化の際に、モノマーが微粒子中に侵入したまま樹脂と重合するので、マトリックス樹脂とポリマー微粒子が一体化した硬化物となってポリマー微粒子の添加効果がなくなってしまう恐れがあるが、架橋されている場合は、モノマーによるポリマー微粒子の膨潤を防止するためこの様な不都合がなくなる。

【0035】ポリマー微粒子(B)中へ架橋構造を導入するには、ポリマー微粒子(B)として、(メタ)アクリル酸エステル系のポリマーを利用する方法が簡便である。すなわち、グリコール等のポリヒドロキシ化合物と2個以上の(メタ)アクリル酸とのエステルである多官能(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の多官能モノマーを前記したメタ(アクリル)酸エステル系ポリマーを構成するためのモノマーと共重合させる方法や、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリロイルオキシエチルアジリジン等のアジリジニル基含有モノマー、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリニル基含有モノマー等の酸基との反応性を有するモノマーを、酸基含有メタ(アクリル)酸エステル系ポリマーを構成するためのモノマーと共重合させて、ポリマー微粒子中の酸基と架橋反応を起こさせる方法等が採用できる。なお、酸基との反応性を有するモノマーは、前記した高分子乳化剤との反応性をポリマー微粒子(B)に与える作用も有するので、高分子乳化剤とポリマー微粒子(B)の反応を確保するためには、酸基との反応性を有するモノマーが酸基含有モノマー中の酸基の当量以上になるように使用量を適宜調製することが推奨される。

【0036】これらの架橋構造導入用モノマーは全モノマー成分中10重量%以下で共重合させると、T_gが20℃以下であるポリマー微粒子を得ることができる。あまり密な架橋構造の微粒子では、T_gが20℃を超えるか、または実質的にT_gを示さなくなつて、硬化物やレジスト層における体積収縮防止効果が発現しなくなることがある。

【0037】さらに、乳化剤として、不飽和カルボン酸

を必須成分として含む重合性単量体成分をアルキルメルカプタンの存在下で重合させて得られる酸価が200以上の末端アルキル基重合体および/またはその塩を用い、ポリマー微粒子(B)を乳化重合することも好ましい実施態様である。なお、この高分子乳化剤は、特開平5-25366号に開示されており、詳細には、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸と炭素数が6~18のアルキルメルカプタンを主成分とする酸価200以上の水溶性もしくは水分散性の末端アルキル基含有重合体またはその塩である。不飽和カルボン酸とアルキルメルカプタン以外には、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、スチレン系モノマー、(メタ)アクリルアミド系モノマー等が利用でき、アルキルメルカプタン量を適宜選択して分子量300~7000にすることが乳化能の点から好ましい。

【0038】ポリマー微粒子(B)をエマルション化する際に、上記の様な高分子乳化剤を使用すると、樹脂

(A)中へのエマルションの分散性が良好になり、また前記した脱水工程の際に泡立ちが少なくなる。さらに、ポリマー微粒子(B)の構成モノマーとして、上記乳化剤中のカルボキシル基と反応し得る様な(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリロイルオキシエチルアジリジン等のアジリジニル基含有モノマー、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリニル基含有モノマー等を一部使用すると、ポリマー微粒子(B)と乳化剤を化学的に結合することができるので、本発明の樹脂組成物を硬化した後に、低分子乳化剤が原因となって起る耐湿性不良や耐薬品性不良といった悪影響を、可及的に防止することができる。

【0039】本発明で用いられるポリマー微粒子(B)の平均粒子径は、0.1~100 μ mとすることが好ましい。0.1 μ mより小さいと、硬化物中での充填効果が発現せず、100 μ mを超える大径のものは、成形硬化品の表面均一性を低下させたり、本発明の樹脂組成物を溶剤レジスト用インキとして用いた時に得られるレジストパターンの精度を低下させるため好ましくない。

【0040】ポリマー微粒子(B)のエマルションを製造するには、エマルション重合法が簡便である。ポリマーのみを別の重合方法で製造し、その後に水媒体中に攪拌分散させてエマルション化することも可能であるが、工程が煩雑である。エマルション重合方法としては特に限定されず、一括混合重合法、モノマー滴下法、プレエマルション法、シード重合法、多段階重合法(コアシェル)等いずれも採用可能である。

【0041】本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、これまで説明した様に、ラジカル重合性樹脂(A)中にポリマー微粒子(B)が分散したも

のであり、ポリマー微粒子(B)の量は、ラジカル重合性樹脂(A)100重量部に対して1重量部以上配合することが好ましい。1重量部より少ないと、体積収縮を防止する効果や靱性改善効果が発現しないためである。上限は、特に限定されないが、Tgの低いポリマー微粒子を靱性改善のために使用する場合は、耐熱性の点からは50重量部以下にすることが好ましい。また、本発明の組成物を溶剤レジスト用インキ組成物として使用する時には、50重量部を超えるとアルカリ現像度、解像度、硬化塗膜の耐熱性が低下してくるため、この場合も50重量部以下に抑えることが好ましい。

【0042】本発明の樹脂組成物は以上の様に構成されるが、実際に硬化させて使用する際には、硬化触媒(重合開始剤)、硬化促進剤を混合して使用するとよい。硬化触媒としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物が、硬化促進剤としては、ナフテン酸コバルトやオクテン酸コバルト等あるいは3級アミンが代表例として挙げられる。硬化触媒は、樹脂(A)(必要により使用されるラジカル重合性モノマーも樹脂重量中に含まれる)100重量部に対し、0.05~5重量部の使用が好ましい。

【0043】また離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、充填剤、増粘剤、顔料、その他の公知の添加剤を用途に応じて使用してもよい。さらに、各種強化繊維を補強用繊維として用い、繊維強化複合材料とすることができる。

【0044】本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、成形品、接着剤の使用、塗料の使用のいずれにも適用可能であり、各分野において知られている方法で、実際に硬化させればよく、特に硬化方法は限定されない。

【0045】本発明の樹脂組成物は、溶剤レジスト用インキ組成物としても有用である。溶剤レジスト用インキ組成物として使用する場合は、ラジカル重合性樹脂(A)は、高感光度であることが要求されるので、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られる、エポキシアクリレート系光硬化性樹脂(光ラジカル重合性オリゴマー)の使用が推奨される。エポキシ樹脂の種類、例えば分子量やエポキシ当量、反応させる不飽和一塩基酸の量によって決まる(メタ)アクリロイル基の量等、様々な種類のエポキシアクリレートが知られており、本発明ではいずれのエポキシアクリレート(ビニルエステル)も使用することができる。

【0046】出発原料のエポキシ樹脂としては、ビスフ

エノールA型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジルーエーテルエタン等の多官能性グリシジルーエーテル樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール等のフェノール類やナフトール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られる多価フェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応物；フェノール類とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られる多価フェノール類とエピクロルヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；等が挙げられる。また、これらの各エポキシ樹脂と、多塩基酸、多価フェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは多価チオール等の鎖延長剤との反応によって鎖延長したものも使用できる。

【0047】上記エポキシ樹脂に反応させ、光硬化性樹脂に光重合性の（メタ）アクリロイル基を導入するための不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシル基と1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する一塩基酸のことであり、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、1分子中に1個のヒドロキシル基と2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートと後述の多塩基酸無水物のうちの二塩基酸無水物の反応物であるカルボキシル基含有多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0048】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、公知の方法に従い、通常、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対して、不飽和一塩基酸中のカルボキシル基が0.9～1.1化学当量となる様に原料を仕込み、エステル化触媒として、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチルー4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、金属の有機酸または無機塩あるいはキレート化合物等を用い、後述の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、80～130℃で行うことによって、エポキシアクリレートが得られる。

【0049】上記エポキシアクリレート中のヒドロキシル基と多塩基酸無水物を反応させることにより、アルカリ現像性に優れた光硬化性樹脂を得ることができる。多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒ

ドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物や、脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0050】多塩基酸無水物の使用量は、エポキシアクリレート中のヒドロキシル基1化学当量に対し、0.1～1.1化学当量が適しており、反応条件は、希釈剤の存在下または非存在下でヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下50～130℃で行う。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、塩化リチウム等の金属塩等を触媒として添加してもよい。なお、この多塩基酸無水物の反応は、エポキシアクリレートにポリマー微粒子（B）のエマルジョンを添加して、脱水を行った後に行ってもよい。

【0051】以上の反応によって、（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基を有するアルカリ現像タイプの光硬化性樹脂が得られる。この樹脂はそれ自体でも光硬化性樹脂として利用できるが、光照射前のタックフリー性や、密着性等の塗膜特性向上のためには、鎖延長剤を反応させて、より高分子量化した形の光硬化性樹脂とすることが好ましい。

【0052】本発明の光硬化性樹脂は、耐熱性、耐薬品性、電気特性等の物性に優れた硬化塗膜を形成する点で、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する樹脂であることが好ましい。このような樹脂は、出発原料のエポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂の様な3官能以上のエポキシ樹脂を用いるか、不飽和一塩基酸として2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートを用いることによって得ることができる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂等の2官能のエポキシ樹脂であっても、不飽和一塩基酸と反応させた後に生成するヒドロキシル基に対してジイソシアネート化合物を反応させることによって（鎖延長して）4官能以上の樹脂を得ることができる。さらに、エポキシアクリレートと多塩基酸無水物の反応によって導入されるカルボキシル基を用いて、これに2官能のエポキシ樹脂を反応させて鎖延長することによっても同様に、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する樹脂を得ることができる。

【0053】本発明のソルダーレジスト用インキ組成物には、光重合開始剤も含まれる。光重合開始剤としては公知のものを使用でき、具体的にはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-*t*-ブチ

10

20

30

40

50

ルジオキシ-1-メチルエチル) アセトフェノン等のアセトフェノン類; 2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類; 2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類; アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類; ベンゾフェノン、4-(1-*t*-ブチルジオキシ-1-メチルエチル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(*t*-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類; 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパン-1-オン; アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【0054】これらの光重合開始剤は1種または2種以上の混合物として使用され、光硬化性樹脂100重量部に対し0.5~30重量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が0.5重量部より少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなる。また光重合開始剤の量が30重量部を超えても、多量に使用するメリットはない。

【0055】希釈剤としては、溶媒または光重合反応に参加できる希釈性モノマーを、1種または2種以上混合して使用することができ、光硬化性樹脂100重量部に対し、5~500重量部を各塗布方法の最適粘度に合わせて配合することが好ましい。特に希釈剤として希釈性モノマーを単独あるいは混合で用いる場合は、希釈性モノマーを光硬化性樹脂100重量部に対して5~100重量部配合することが物性上好ましい。

【0056】溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類; セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類; カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類; セロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類; メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類; ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。希釈性モノマーとしては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0057】本発明では前記した様に、ポリマー微粒子(B)のエマルジョンの添加は、光硬化性樹脂を製造する際のいずれの段階において添加してもよく、また光硬化性樹脂の原料に添加してもよいので、エポキシ樹脂、不飽和一塩基酸、エポキシアクリレート、希釈剤、鎖延長剤等にエマルジョンを添加することができる。

【0058】 solderレジスト用インキ組成物は、光硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤およびポリマー微粒子(B)と、を必須成分として含んでいるが、さらに必要に応じて、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等や、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂およびジシアジアミド、イミダゾール化合物等のエポキシ硬化剤等を添加することもできる。

【0059】本発明の solderレジスト用インキ組成物は、光が照射されていない部分がアルカリ水溶液に溶解するので、アルカリ現像ができる。現像に使用できるアルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物; 水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物; アンモニア; モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0060】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお実施例中の部および%は重量基準である。

【0061】合成例1〈ポリマー微粒子[B-1]の合成〉

40 攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えたフラスコに、イソプロピルアルコール180部を仕込み、窒素を吹込みながら81℃まで昇温して10分間還流させた。このフラスコに、アクリル酸53.6部、メタクリル酸ラウリル16.5部、ブレンマーPE-200(日本油脂社製、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル)91部、*n*-ドデシルメルカプタン13.7部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに還流状態で1時間熟成を行い、不揮発分49.1%のポリマー乳化剤①の溶液を得た。

【0062】次に、攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた別のフラスコに、イオン交換水63部を仕込み、窒素ガスを吹込みながら70℃に昇温した。アクリル酸エチル85部、メタクリル酸メチル10部、メタクリル酸グリシジル5部、ポリマー乳化剤①の溶液4.1部と28%アンモニア水0.5部、イオン交換水36部を混合してよく攪拌し、完全に乳化したプレエマルジョンを作成して上記フラスコの滴下ロートに仕込んだ。

【0063】4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)のアンモニア中和塩の5%水溶液8部をフラスコに注入した後、滴下ロートから上記プレエマルジョンを3.5時間かけて滴下した。滴下中は70~75℃に保持した。滴下終了後、ロート内に残ったプレエマルジョンをイオン交換水10部で洗浄して、その洗浄液をフラスコに入れ、さらに2時間攪拌を続けて重合を終了させた。不揮発分46.0%のメタクリル酸エステル系ポリマー微粒子[B-1]のエマルジョンが得られた。エマルジョンの一部を採取して水を蒸発させ、ポリマーのTgを示差走査型熱量計で測定したところ、-8℃であった。

【0064】合成例2(ポリマー微粒子[B-2]の合成)

合成例1において、プレエマルジョン中のモノマー組成を、アクリル酸ブチル10部、メタクリル酸メチル85部、メタクリル酸グリシジル5部とした以外は、合成例1と同様にして、不揮発分46.0%のメタクリル酸エステル系ポリマー微粒子[B-2]のエマルジョンを合成した。エマルジョンの一部を採取して水を蒸発させ、ポリマーのTgを示差走査型熱量計で測定したところ、81℃であった。

【0065】実施例1(ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物[1]の製造)

攪拌機、還流冷却器、空気導入管、温度計、滴下ロートを備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂GY-250(チバガイギー社製、エポキシ当量185)370部と、メタクリル酸176.3部、スチレン234.1部、トリエチルアミン2.3部、ハイドロキノン0.2部を加え、空気を導入しながら110℃で6時間反応させて、酸価5.9のスチレン含有エポキシアクリレート樹脂[A-1]を得た。

【0066】この樹脂[A-1]100部を80℃に保ち、合成例1で得たポリマー微粒子[B-1]のエマルジョン(不揮発分46.0%)を20.4部加えた。次いで、攪拌しながら120℃に昇温し、スチレンと水を共沸させて、水を完全に除去した。共沸によって失われた分のスチレンを補充して、ポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物[1]とした。

【0067】実施例2(ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物[2]の製造)

実施例1で得られたスチレン含有エポキシアクリレート樹脂[A-1]50部とポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物[1]50部をよく混合し、ポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物[2]とした。

【0068】実施例3(ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物[3]の製造)

攪拌機、還流冷却器、空気導入管、温度計、滴下ロートを備えたフラスコに、ビスフェノールA1モルにプロピレンオキシド2.1モル付加させた付加物360部と無水マレイン酸98部を入れ、窒素気流下、200℃で酸価12となるまで反応させて不飽和ポリエステルを合成した。この不飽和ポリエステル120部とスチレン80部を混合し、不飽和ポリエステル樹脂[A-2]を得た。

【0069】この樹脂[A-2]100部を80℃に保ち、合成例1で得たポリマー微粒子[B-1]のエマルジョン(不揮発分46.0%)を20.4部加えた。次いで、攪拌しながら120℃に昇温し、スチレンと水を共沸させて、水を完全に除去した。共沸によって失われた分のスチレンを補充して、ポリマー微粒子分散型不飽和ポリエステル樹脂組成物[3]とした。

【0070】実施例4(ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物[4]の製造)

攪拌機、還流冷却器、空気導入管、温度計、滴下ロートを備えたフラスコに、ポリメリックMDI(4, 4'-ジイソシアネート-ジフェニルメタンと関連するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとの混合物。イソシアネート含有率31%)270部、スチレン353.3部、ベンゾキノン0.3部、ジブチル錫ジラウレート1.8部を仕込み、攪拌下、空気を導入しながら2-ヒドロキシエチルメタクリレート260部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で6時間反応させて、スチレン含有ウレタンアクリレート樹脂[A-3]を得た。

【0071】この樹脂[A-3]100部を80℃に保ち、合成例1で得たポリマー微粒子[B-1]のエマルジョン(不揮発分46.0%)を20.4部加えた。次いで、攪拌しながら120℃に昇温し、スチレンと水を共沸させて、水を完全に除去した。共沸によって失われた分のスチレンを補充して、ポリマー微粒子分散型ウレタンアクリレート樹脂組成物[4]とした。

【0072】比較例1

実施例1で製造した酸価5.9のスチレン含有エポキシアクリレート樹脂[A-1]をそのまま比較用組成物[1']とした。

比較例2

実施例3で製造した不飽和ポリエステル樹脂[A-2]をそのまま比較用組成物[2']とした。

【0073】比較例3

実施例4で製造したウレタンアクリレート樹脂〔A-3〕をそのまま比較用組成物〔3'〕とした。

比較例4

実施例1で製造した酸価5.9のスチレン含有エポキシアクリレート樹脂〔A-1〕100部に、液状アクリロニトリルブタジエンゴム（「ハイカーCTBN1300×13」：B.F. Goodrich Chemical 社製）9.4部を加えてよく攪拌し、液状ゴムが分散された比較用組成物〔4'〕を得た。

【0074】以上の実施例1～4および比較例1～4で得られたそれぞれの組成物100部に対し、メチルエチルケトンパーオキシド（パーオキシド含有率55%

*%) 1.5部およびオクテン酸コバルト（金属含有率8%）0.3部を添加してよく混合し樹脂液を得た。各樹脂液を、2枚のガラス板の間で硬化させて平板状の硬化物を作製し、以下の方法で破壊靱性値および荷重たわみ温度を測定し、結果を表1に示した。

〈破壊靱性値〉図1に示したサイズの硬化試験片を作製し、中央の切欠き部先端に剃刀でスタータークラックを入れてから10mm/min の速度で、荷重-時間カーブ（図2）を求め、破壊時の荷重（Pc）、クラックの長さa等から次式によって破壊靱性値を算出した。

【0075】

【数1】

$$\text{破壊靱性値} = \frac{3 P_c \cdot S}{2 B W^2} \cdot \sqrt{a} \cdot f(x) \quad (\text{MPa} \sqrt{\text{m}})$$

【0076】ただしf(x)は次式で表される形状因子であり、x=a/wである。

$$f(x) = 1.93 - 3.07x + 14.53x^2 - 5.11x^3 + 25.80x^4$$

※ 【表1】

※ 〈荷重たわみ温度〉JIS K6911に準じ、東洋精機社製のH.D.T. & V.S.P.T. TESTER を用いて測定した。

【0077】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
樹脂組成物No.	【1】	【2】	【3】	【4】	【1'】	【2'】	【3'】	【4'】
ポリマー微粒子含有率 (wt%)	8.6	4.3	8.6	8.6	0	0	0	CTBN 8.6
破壊靱性値, MPa・m ^{1/2}	0.9	0.7	0.7	0.9	0.5	0.4	0.5	0.8
荷重たわみ温度 (°C)	124	125	120	140	125	121	145	107

【0078】本発明実施例は、破壊靱性値が大きく、また荷重たわみ温度が高く、良好な物性値を示した。しかし、比較例1～3は、ポリマー粒子が分散されていないため破壊靱性値が低く、比較例4は、液状のゴム粒子を攪拌混合によって分散させているので、荷重たわみ温度が耐熱性が劣っていることがわかる。

【0079】実施例5（ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物【5】の製造）

実施例1において、ポリマー微粒子〔B-1〕のエマルジョン20.4部に代えて、ポリマー微粒子〔B-2〕のエマルジョン（不揮発分46.0%）を43.5部加えた以外は実施例1と同様にして、ポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物【5】を得た。

【0080】実施例6（ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物【6】の製造）

実施例1で得られたスチレン含有エポキシアクリレート樹脂〔A-1〕40部と、実施例5で得られたポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物【5】60部を混合し、ポリマー微粒子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物【6】とした。

【0081】実施例7（ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物【7】の製造）

実施例3において、ポリマー微粒子〔B-1〕のエマルジョン20.4部に代えて、ポリマー微粒子〔B-2〕のエマルジョン（不揮発分46.0%）を43.5部加えた以外は実施例3と同様にして、ポリマー微粒子分散型不飽和ポリエステル樹脂組成物【7】を得た。

【0082】実施例8（ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物【8】の製造）

実施例4において、ポリマー微粒子〔B-1〕のエマルジョン20.4部に代えて、ポリマー微粒子〔B-2〕のエマルジョン（不揮発分46.0%）を43.5部加えた以外は実施例4と同様にして、ポリマー微粒子分散型ウレタンアクリレート樹脂組成物【8】を得た。

【0083】実施例5～8および比較例1～3で得られたそれぞれの組成物100部に対し、メチルエチルケトンパーオキシド（パーオキシド含有率55%）1.5部およびオクテン酸コバルト（金属含有率8%）0.3部を添加してよく混合し樹脂液を得た。各樹脂液を、2枚のガラス板の間で硬化させて平板状の硬化物を作製

し、樹脂液の液状での比重と、硬化物の比重から、硬化
時の体積収縮率を算出し、表2に示した。 * 【0084】

* 【表2】

	実 施 例				比 較 例		
	5	6	7	8	1	2	3
樹脂組成物	[5]	[6]	[7]	[8]	[1']	[2']	[3']
ポリマー微粒子 含有率 (wt%)	16.7	10.0	16.7	16.7	0	0	0
体積収縮率 (%)	5	6	5	6	7	7	8

【0085】実施例9（ポリマー微粒子分散型ラジカル
重合性樹脂組成物[9]の製造）

実施例1で用いたものと同じエポキシ樹脂47.3部を
80℃まで昇温し、合成例1で得たポリマー微粒子[B
-1]のエマルジョン（不揮発分46.0%）を20.
4部加えた後、攪拌下で120℃に昇温し、水を完全に
除去した。次いで、メタクリル酸22.5部、スチレン
29.9部、トリエチルアミン0.3部およびハイドロ
キノン0.02部を加え、空気を導入しながら110℃
で6時間反応させることにより、ポリマー微粒子分散型
エポキシアクリレート樹脂組成物[9]を得た。

【0086】実施例10（ポリマー微粒子分散型ラジカル
重合性樹脂組成物[10]の製造）

実施例1で合成したスチレン含有エポキシアクリレート
[A-1]50部と、実施例9で得られたポリマー微粒※

※子分散型エポキシアクリレート樹脂組成物[9]50部
をよく混合し、ポリマー微粒子分散型エポキシアクリ
レート樹脂組成物[10]とした。

【0087】以上の実施例9～10で得られたそれぞれ
の組成物100部に対し、メチルエチルケトンパーオキ
サイド（パーオキサイド含有率55%）1.5部および
オクテン酸コバルト（金属含有率8%）0.3部を添加
してよく混合し樹脂液を得た。各樹脂液を、2枚のガラ
ス板の間で硬化させて平板状の硬化物を作製し、前記し
た方法で破壊靱性値および荷重たわみ温度を測定し、結
果を表3に示した。なお、前述の比較例1および4の評
価結果も併せて示した。

【0088】

【表3】

	実施例		比較例	
	9	10	1	4
樹脂組成物No.	[9]	[10]	[1']	[4']
ポリマー微粒子 含有率 (wt%)	8.6	4.3	0	CTBN 8.6
破壊靱性値 MPa・m ^{1/2}	0.9	0.7	0.5	0.8
荷重たわみ温度 (℃)	121	125	125	107

【0089】実施例11（ポリマー微粒子分散型ラジカル
重合性樹脂組成物[11]の製造）

実施例9において、ポリマー微粒子[B-1]のエマル
ジョン20.4部に代えて、合成例2で得たポリマー微
粒子[B-2]（不揮発分46.0%）を43.5部加
えた以外は、実施例9と同様にして、ポリマー微粒子
[B-2]が分散されたポリマー微粒子分散型ラジカル
重合性樹脂組成物[11]を得た。

【0090】実施例12（ポリマー微粒子分散型ラジカル
重合性樹脂組成物[12]の製造）

実施例1で合成したスチレン含有エポキシアクリレート
樹脂[A-1]40部と、実施例11で得たポリマー微
粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物[11]60部を
混合し、ポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成★50

★物[12]を得た。

【0091】実施例11と実施例12で得られた樹脂組
成物[11]、[12]の各々100部に対し、メチル
エチルケトンパーオキサイド（パーオキサイド含有率5
5%）1.5部およびオクテン酸コバルト（金属含有率
8%）0.3部を添加してよく混合し樹脂液を得て、こ
の樹脂液を2枚のガラス板の間で硬化させて、液状にお
ける比重と平板状の硬化物の比重から、体積収縮率を求
め、結果を表4に示した。比較のために、前述の比較例
1の結果も併せて示した。本発明の実施例は比較例に比
べ体積収縮が抑制されていることがわかる。

【0092】

【表4】

	実施例		比較例
	11	12	1
樹脂組成物	[11]	[12]	[1']
ポリマー微粒子含有率 (wt%)	16.7	10.0	0
体積収縮率 (%)	5	6	7

【0093】実施例13（ポリマー微粒子分散型光硬化性樹脂組成物〔13〕の製造）

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703（東都化成製、エポキシ当量200）100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、120℃で加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルヒドロキノン0.11部を加え、110℃で3時間反応させた。反応物の酸価は3.3になり、アクリロイル基の導入が確認された。60℃まで冷却した後、合成例1で得たポリマー微粒子〔B-1〕のエマルジョン43.48部を加え、攪拌下で115℃まで昇温し、水を完全に除去した。

【0094】続いて、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100℃で3時間反応させた。ポリマー微粒子〔B-1〕と、酸価90の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物〔13〕を得た。

【0095】実施例14（ポリマー微粒子分散型光硬化性樹脂組成物〔14〕の製造）

実施例13と同じエポキシ樹脂100部に、エチルカルビトールアセテート80部を加え、攪拌下、120℃で加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルヒドロキノン0.11部を加え、110℃で3時間反応させた。反応物の酸価は3.3になり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート29部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100℃で3時間反応させた。60℃まで冷却した後、合成例1で得たポリマー微粒子〔B-1〕のエマルジョン43.48部を加え、攪拌下で115℃まで昇温し、水を完全に除去し、ポリマー微粒子〔B-1〕と、酸価91の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物〔14〕を得た。

【0096】比較例5

実施例13と同じエポキシ樹脂（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂YDCN-703）100部に、エチル*

*カルビトールアセテート80部を加え、攪拌下120℃で加熱溶解させた。次いで、アクリル酸36.9部、塩化第二クロム六水和物0.14部およびメチルヒドロキノン0.11部を加え、110℃で3時間反応させ、反応物の酸価が3.3になったことを確認した。次にテトラヒドロ無水フタル酸45.6部、エチルカルビトールアセテート18.3部および無水塩化リチウム0.14部を加え、100℃で3時間反応させた。ポリマー微粒子を含まない、酸価95の光硬化性樹脂を65%含むエチルカルビトールアセテートとの混合組成物〔5'〕が得られた。

【0097】実施例13～14および比較例5で得られた混合組成物について、表5に示した配合で調整し、ソルダーレジスト用インキ組成物を得た。以下の方法で評価した結果を表6に示す。

【0098】〔現像性の評価〕脱脂洗浄した厚さ1.6mmの銅張積層板上に、20～30μmの厚さにソルダーレジスト用インキ組成物を塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80℃で所定時間（30、40、50、60分）乾燥し塗膜を得た。次いで、1%Na₂CO₃水溶液を使用して30℃で各々2.1kg/cm²の圧力下、80秒間現像を行い、残存する樹脂を目視で評価した。

良好：銅面上にレジストが全く残らない

不良：銅面上にレジストがかなり残る

【0099】〔耐アルカリ性評価〕現像性評価の時と同様に塗膜を形成し、1Kwの超高压水銀灯を用いて500mJ/cm²の光量を照射し、さらに150℃で30分加熱した。その後20℃の10%水酸化ナトリウム水溶液に20分間浸漬し、浸漬後の塗膜状態を目視で評価した。

○：塗膜の外観に異常なし

×：塗膜が膨潤または剥離した

【0100】〔密着性の評価〕現像性評価のときと同様に塗膜を形成し、1Kwの超高压水銀ランプを用いて500mJ/cm²の光量を照射して、次いで150℃で30分間加熱した後、JIS D-0202の試験法に準じて1mm×1mmの100個の基盤目を刻んだ。さらに175℃または200℃で30分加熱を行い、それぞれの試料に対して粘着テープによるピーリング試験を行い、塗膜の剥離状態を目視で判定した。

○：100/100で全く変化なし

△：80/100～99/100

×：0/100～79/100

【0101】

【表5】

	実施例		比較例	
	13	14	5-1	5-2
混合組成物(90重量部) ポリマー微粒子	[13] [B-1]	[14] [B-1]	[5'] —	[5'] —
希釈剤：多官能モノマー ペンタエリスリトール テトラアクリレート	15	15	15	5
希釈剤：溶剤 エチルカルビトールアセテート	20	20	20	20
光重合開始剤：イルガキュア907 ¹⁾	8	8	8	8
エポキシ樹脂：EPN-1138 ²⁾	20	20	20	20
エポキシ硬化剤：ジシアンジアミド	2	2	2	2
充填剤：硫酸バリウム	30	30	30	30
消泡剤：フローレンAC300 ³⁾	1.2	1.2	1.2	1.2
顔料：フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.6	0.6

(表の各数値は重量部である)

- 1) チバガイギー社製の光重合開始剤
- 2) チバガイギー社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂
- 3) 共栄社油脂化学製の消泡剤

【0102】

【表6】

		実施例		比較例	
		13	14	5-1	5-2
現像性 評価	80℃での乾燥時間				
	30分	良好	良好	良好	良好
	40分	良好	良好	良好	良好
	50分	良好	良好	良好	良好
耐アルカリ性	60分	良好	良好	良好	良好
		○	○	○	×
密着性：175℃×30分		○	○	×	△
	：200℃×30分	○	○	×	×

【0103】ポリマー微粒子が配合されたソルダーレジスト用インキ組成物を使用した本発明例(実施例13～14)はいずれも、現像性、加熱工程後の耐アルカリ性・密着性に優れていることが明らかである。しかし、ポリマー微粒子の未配合の比較例では、加熱工程後の密着性において実施例と明らかに差が出ている。これは、光照射後の加熱工程において、レジスト層に微細なクラックや体積収縮が生じ、基板との密着性が低下したためであると考えられ、ポリマー微粒子の存在がこれらの不都合を防止し得ることが確認された。

【0104】

【発明の効果】本発明のポリマー微粒子分散型ラジカル重合性樹脂組成物は、ラジカル重合性樹脂中にポリマー微粒子が均一に分散している組成物であり、ポリマー微粒子の働きによって、ラジカル重合性樹脂を硬化させる際の体積収縮を低下させることができた。このため、得

られる硬化物の靱性、耐衝撃性、耐熱性を向上させることができ、体積収縮に伴う寸法不良、低耐水性等の不都合も未然に防止することが可能である。

【0105】また本発明の組成物は、ラジカル重合性樹脂を製造する工程における任意の段階で、エマルジョンをラジカル重合性樹脂またはその原料に添加して脱水させることによって製造するものであるため、分散工程が簡単である上、ポリマー微粒子の素材やTgに関係なく、ラジカル重合性樹脂中に均一に分散させることができる。

【0106】さらに、本発明の組成物をソルダーレジスト用インキ組成物として使用すればパターン形成後に加熱工程が組み込まれるラインにおいても基板に対する優れた密着性を示すレジスト層を形成することができる。光硬化性樹脂の分子設計を、加熱工程のあるラインとないラインで変更する必要がないので、光照射前のタック

フリー性に優れ、高解像度、優れたアルカリ現像性を有し、かつ密着性、耐熱性、耐薬品性等に優れた硬化塗膜を形成し得る高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物を提供できることとなった。

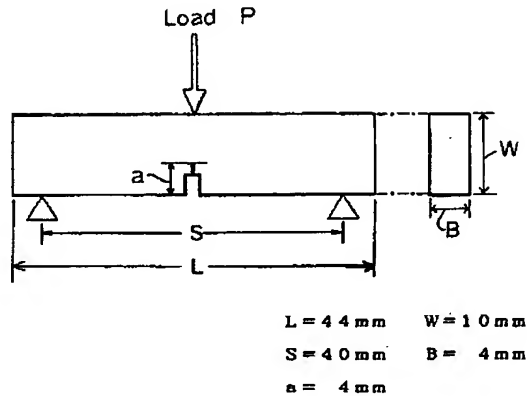
【図面の簡単な説明】

*

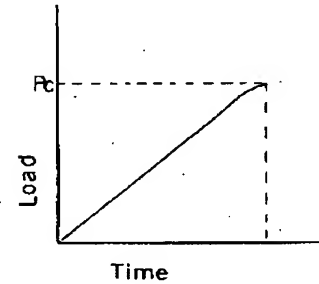
* 【図1】破壊靱性値を測定するための硬化試験片を示す断面図である。

【図2】破壊靱性値を測定する時の荷重-時間カーブである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 L 63/10

C 0 8 L 63/10

67/00

67/00

75/16

75/16

(72)発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 30

日本触媒内